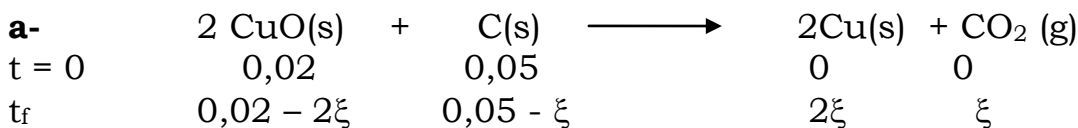


Filière SMP/SMC – S1 (Printemps)  
Thermochimie Corrigé de la série 2

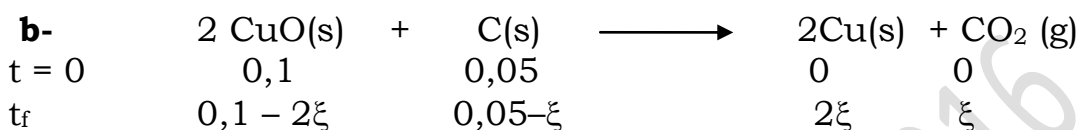
Exercice 1

1-

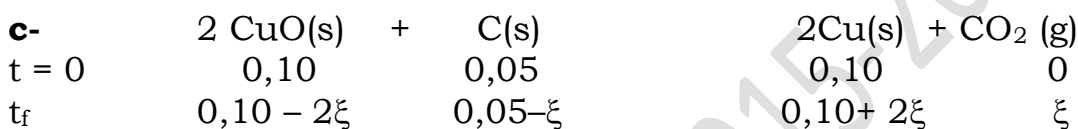


$$\xi_{\max 1} = 0,01 \text{ mol}$$

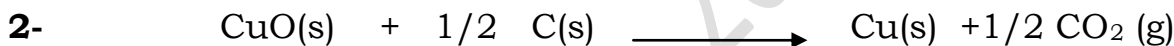
**CuO** est le réactif limitant



$$\xi_{\max 2} = 0,05 \text{ mol}$$



$$\xi_{\max 3} = 0,05 \text{ mol}$$



Avec les mêmes quantités initiales,

$$\xi'_{\max 1} = 0,02 \text{ mol}$$

$$\xi'_{\max 2} = \xi'_{\max 3} = 0,1 \text{ mol}$$

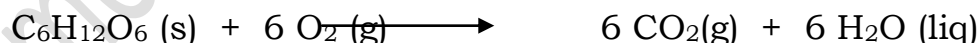
Si la réaction est multipliée par un nombre, la valeur de l'avancement de la réaction est divisé par ce même nombre.

Exercice 2 :

$$1- \quad Q_{\text{électrique}} = - UIt, \quad Q_{\text{calorimètre}} = C_{\text{cal}} \Delta T, \quad Q_{\text{électrique}} + Q_{\text{calorimètre}} = 0$$

$$UIt = C_{\text{cal}} \Delta T \quad C_{\text{cal}} = 641,187 \text{ JK}^{-1}.$$

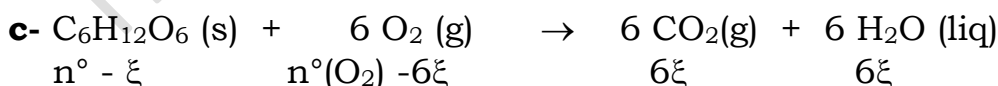
2- a- La réaction de combustion :



$$\text{b-} \quad Q_{\text{syst.réact}} + C_{\text{cal}} \Delta T' = 0$$

( $Q_{\text{syst.réact}}$  : quantité de chaleur dégagée par le système réactionnel)

$$Q_{\text{syst.réact}} = - C_{\text{cal}} \Delta T' = - 641,187 \cdot 7,793 = -4996,77 \text{ J}$$



$$\xi = n^\circ(\text{s}) = 0,3212/180 = 1,784 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$Q_{\text{syst.réact}} = \xi_{\text{final}} \Delta_c U^\circ$$

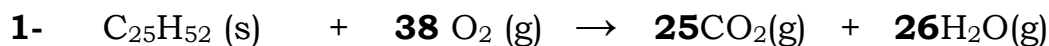
$$\Delta_c U^\circ = - 2800,88 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ = - 2800,88 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (\Delta v_{\text{gaz}}=0)$$

$$\Delta_c H^\circ = 6 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}, \text{s}) - 6 \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}, \text{s}) = - 1275,16 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

### Exercice 3



2- Méthode de combinaison de réactions :

$$\Delta_c H^\circ = 13 \Delta H^\circ_a + 25 \Delta H^\circ_b - \Delta H^\circ_c + 26 \Delta H^\circ_d$$

$$\Delta_c H^\circ = -15284,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

A partir des enthalpies de formation:

$$\Delta_c H^\circ = 25 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 26 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_{25}\text{H}_{52}, \text{s})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = \Delta H^\circ_b; \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \frac{1}{2} \Delta H^\circ_a + \Delta H^\circ_d; \Delta_f H^\circ(\text{C}_{25}\text{H}_{52}, \text{s}) = \Delta H^\circ_c$$

3-  $\xi_{\max} = n(\text{cire}) \quad \xi_{\max} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$$Q = \xi_{\max} \cdot \Delta_c H^\circ \quad \mathbf{Q = -214 kJ}$$

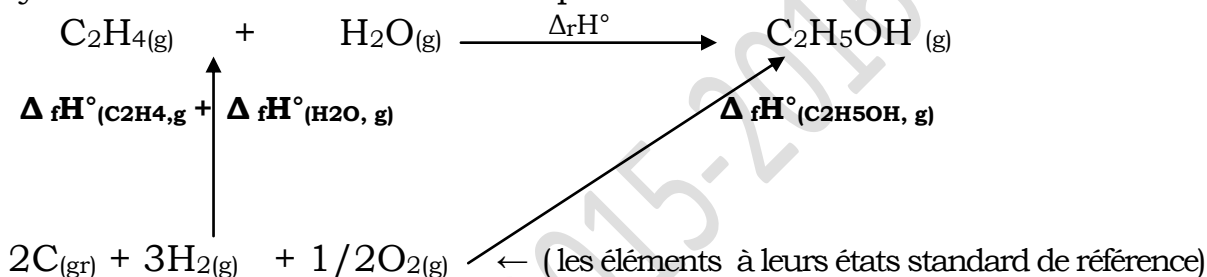
nb de moles nécessaires à la combustion:  $n(\text{O}_2) = 38 \cdot \xi_{\max}$

nb de moles d'air correspondant:  $n(\text{air}) = n(\text{O}_2)/0,2$

$$V(\text{air}) = n(\text{air}) \cdot R \cdot T / P \quad \mathbf{V(\text{air}) = 65 \text{ L}}$$

### Exercice 4

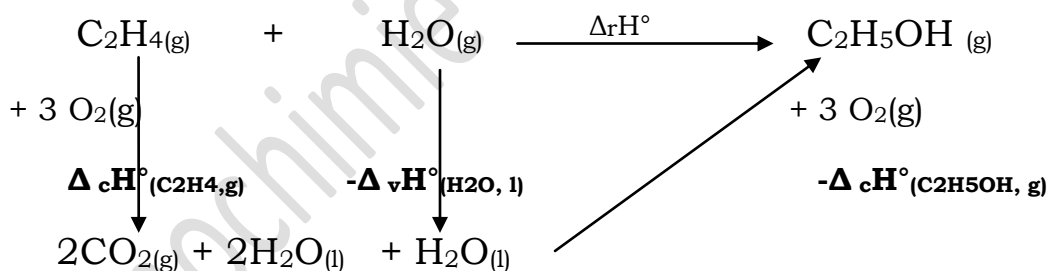
1- a- Cycle de Hess utilisant les enthalpies de formation :



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g})$$

$$\mathbf{A.N. : \Delta_r H^\circ = -45 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

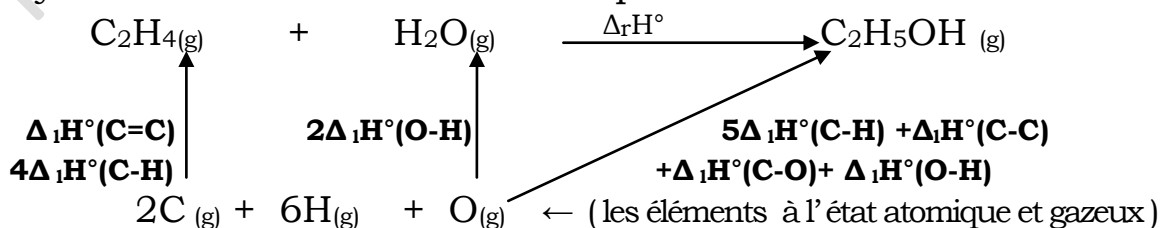
b- Cycle de Hess utilisant les enthalpies de combustion.



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_c H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) - \Delta_v H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_c H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{g})$$

$$\mathbf{A.N. : \Delta_r H^\circ = -45,9 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

c- cycle de Hess utilisant les enthalpies de liaisons:



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_i H^\circ(\text{C}-\text{H}) + \Delta_i H^\circ(\text{C}-\text{C}) + \Delta_i H^\circ(\text{C}-\text{O}) - \Delta_i H^\circ(\text{O}-\text{H}) - \Delta_i H^\circ(\text{C}=\text{C})$$

$$\mathbf{A.N. : \Delta_r H^\circ = -34 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

2- La différence observée entre les valeurs de  $\Delta_r H^\circ$  calculées à partir des enthalpies de combustion et de formation et celle calculée à partir des enthalpies de liaisons est due aux valeurs non précises des enthalpies de liaisons données par les tables thermodynamiques et qui sont des valeurs moyennes sur plusieurs molécules.

### Exercice 5

1-  $(I) = (1) + 2.(2) - (3) + 2.(4)$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ(1) + 2\Delta_r H^\circ(2) - 2\Delta_r H^\circ(3) + \Delta_r H^\circ(4)$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -1076,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2-  $\Delta_r U^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - \Delta_r v_g . RT$

Avec  $\Delta_r v_g = 6$   $\Delta_r U^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - \Delta_r v_g . R . 298$

$$\Delta_r U^\circ_{298} = -1091,26 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3-  $|\Delta_r U^\circ_{298}| > |\Delta_r H^\circ_{298}|$  ou  $\Delta_r U^\circ_{298} < \Delta_r H^\circ_{298}$

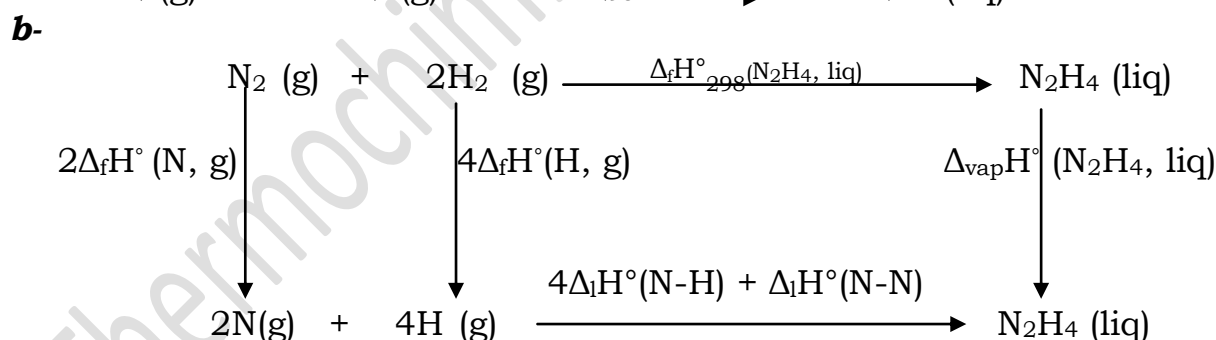
Donc la réaction (I) est plus exothermique à volume constant.

4-  $\Delta_r H^\circ_{298} = 4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{N}_2, \text{g}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4, \text{liq}) - \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g})$

$$\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4, \text{liq}) = \frac{1}{2} [4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) - \Delta_r H^\circ_{298}]$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4, \text{liq}) = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

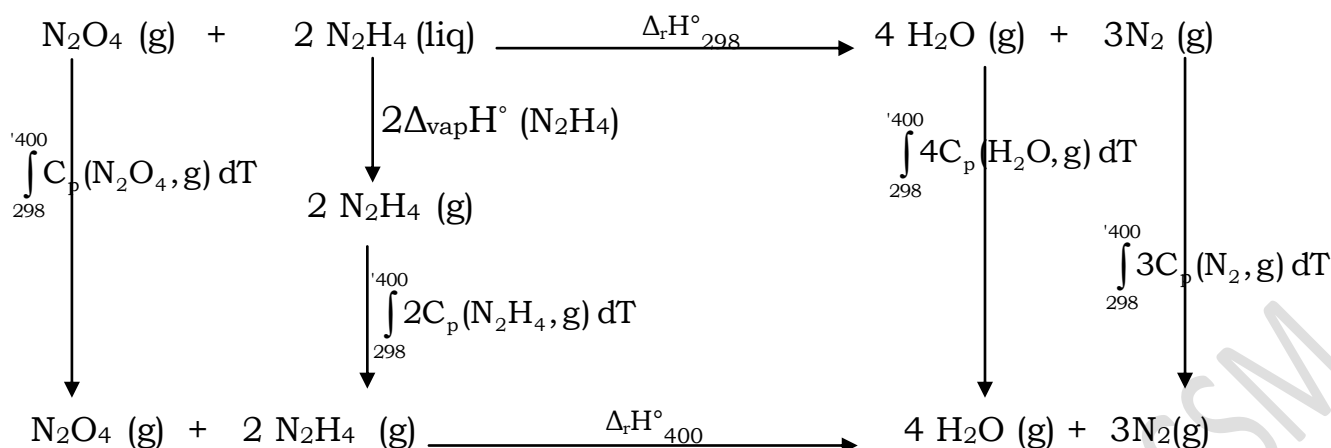
5-a- La réaction de formation de l'hydrazine liquide



$$\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4, \text{liq}) = 2\Delta_f H^\circ (\text{N}, \text{g}) + 4\Delta_f H^\circ (\text{H}, \text{g}) + 4\Delta_l H^\circ (\text{N-H}) + \Delta_l H^\circ (\text{N-N}) - \Delta_{\text{vap}} H^\circ (\text{N}_2\text{H}_4, \text{liq})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4, \text{liq}) = 42,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

6-

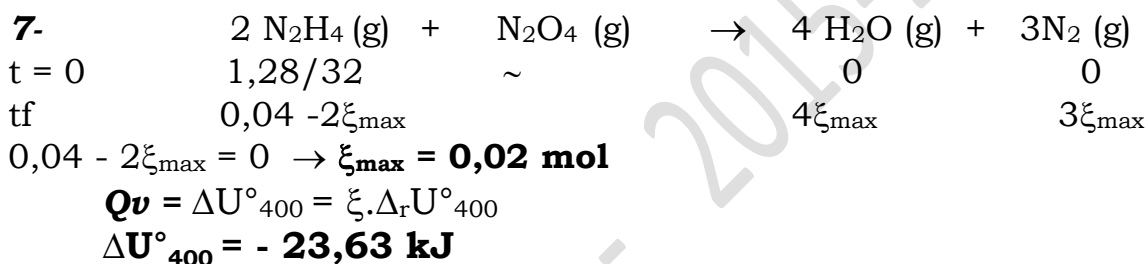


$$\Delta_r H^\circ_{400} = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^{400} [-C_p (\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) - 2C_p (\text{N}_2\text{H}_4, \text{g}) + 4C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + 3C_p (\text{N}_2, \text{g})] dT - 2\Delta_{\text{vap}} H^\circ (\text{N}_2\text{H}_4)$$

$$\Delta_r H^\circ_{400} = -1161,62 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r U^\circ_{400} = \Delta_r H^\circ_{400} - \Delta_r \nu_g . R . 400$$

$$\Delta_r U^\circ_{400} = -1181,56 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



### Exercice 6

$$\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = \Delta_f H^\circ_{298\text{K}} (\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ_{298\text{K}} (\text{MgO}, \text{s})$$

$$\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = 491,31 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

